

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 04-318181

(43)Date of publication of application : 09.11.1992

---

(51)Int.Cl. C23F 11/00  
C09C 1/64  
C22C 21/00

---

(21)Application number : 03-085178

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 17.04.1991

(72)Inventor : ODA MITSUYUKI  
MARUOKA KYOICHI  
FUKUDA HIDEO  
OKUMURA YOSHIAKI

---

**(54) PROCESSING SOLUTION FOR ALUMINUM OR ALUMINUM ALLOY****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a processing solution having safety for an aluminum or aluminum alloy having brightness and high corrosion resistance, an aluminum material processed by the processing solution and an aluminum pigment which does not cause corrosion for aluminum even if contained in a water based metallic paint for a long time.

**CONSTITUTION:** The processing solution pH 5-8 and liquid temp of 70-120° C contains 10mM-1M of an oxidant selected from a group of molybdic acid, tungstic acid, bismuthic acid, nitric acid, perchloric acid and their salts, and 1mM-1M phosphoric acid ion and 1mM-1M alkaline earth metal ion.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-318181

(43) 公開日 平成4年(1992)11月9日

(51) Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 F 11/00		F 7179-4K		
C 0 9 C 1/64	P B L	6904-4J		
C 2 2 C 21/00		Z 8928-4K		

審査請求 未請求 請求項の数4(全5頁)

(21) 出願番号	特願平3-85178	(71) 出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)4月17日	(72) 発明者	小田 光之 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(72) 発明者	丸岡 恭一 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(72) 発明者	福田 英夫 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 青山 葆 (外2名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム又はその合金用処理液

(57) 【要約】

【目的】 光澤性で高耐食性のアルミニウム又はその合金用の安全な処理液、その処理液で処理されたアルミニウム材料、及び水性メタリック塗料中に長期間含有されていてもアルミニウムの腐食が起こらないアルミニウム顔料、を提供する。

【構成】 モリブデン酸、タングステン酸、ピスマス酸、硝酸、過塩素酸及びそれらの塩から成る群より選択される酸化剤10mM~1M、リン酸イオン1mM~1M及びアルカリ土類金属イオン1mM~1Mを含有し、pH5~8、液温70~120℃の処理液であることを、特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 モリブデン酸、タングステン酸、ビスマス酸、硝酸、過塩素酸及びそれらの塩から成る群より選択される酸化剤10mM～1M、リン酸イオン1mM～1M及びアルカリ土類金属イオン1mM～1Mを含有し、pH5～8、液温70～120℃のアルミニウム又はその合金用処理液。

【請求項2】 アルカリ土類金属イオンがマグネシウムイオンである請求項1記載の処理液

【請求項3】 請求項1又は2記載の処理液で処理されたアルミニウム材料。

【請求項4】 pH6.0～7.5の請求項1又は2記載の処理液で処理されたアルミニウム顔料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルミニウム又はその合金用処理液、その処理液で処理されたアルミニウム材料及び顔料に関する。より詳しくは本発明は、外観を損ねることなく優れた耐食性をアルミニウム又はその合金に付与する処理液、その処理液で処理されたアルミニウム材料、及びメタリック塗料、特に水性メタリック塗料に顔料として使用しても優れた光輝性を失わないフレーク状アルミニウム顔料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】アルミニウムは、その軽量性、優れた加工性と外観、更にはその自然酸化保護膜による耐食性のために、建材、構造材料、装飾等に広く用いられている。又フレーク状アルミニウムは、それ自身の持つ光輝性が優れることから自動車等のメタリック顔料として多用される。

【0003】上記のようにアルミニウムは種々優れた特性を有するが、ただ自然酸化保護膜の不動態膜としての耐食性に関しては酸素或は中性水中の電解質に対しては十分であるが、酸性又はアルカリ性水に対しては十分ではない。即ち、アルミニウムの自然酸化保護膜は酸性又はアルカリ性水の中では溶解してしまい、耐食膜としての機能を果たすことが出来ない。特に今日では酸性雨等により苛酷な環境にさらされる機会が多く、自然酸化保護膜だけではアルミニウムを腐食から防ぐのは困難である。

【0004】そこで従来、アルミニウムの耐食性を向上させるためにアルミニウムのクロメート化成処理が行われる。この処理によりアルミニウムは、その表面に低級酸化クロム(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等)が耐食膜として被覆される。

【0005】しかし、上記6価クロムは毒性が強く、種々の法規によりその使用が大きく制限される。従って無公害若しくは低公害の別のアルミニウム処理法が望まれる。一方従来のフレーク状アルミニウム顔料を用いた水性メタリック塗料に於いては、長期間保存しておくアルミニウムの腐食が進行して顔料の光輝性が失われ、又水素ガスが発生して危険である、という問題を有する。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、光輝性で高耐食性のアルミニウム又はその合金用の処理液、その処理液で処理されたアルミニウム材料、及び水性メタリック塗料中に長期間含有されていてもアルミニウムの腐食が起こらないアルミニウム顔料を提供する、ことを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、アルカリ土類金属イオンを処理液に配合すれば、優れた効果を奏することを見だし本発明をなすに至った。

【0008】即ち本発明は、モリブデン酸、タングステン酸、ビスマス酸、硝酸、過塩素酸及びそれらの塩から成る群より選択される酸化剤10mM～1M、リン酸イオン1mM～1M及びアルカリ土類金属イオン1mM～1Mを含有し、pH5～8、液温70～120℃のアルミニウム又はその合金用処理液、この処理液で処理されたアルミニウム材料、及びpH6.0～7.5の上記処理液で処理されたアルミニウム顔料、を提供する。

【0009】本発明に使用する酸化剤は、後述のリン酸イオンに欠けているオキシダイザー機能を補い、アルミニウム表面に不動態膜を効率的に形成させるものである。酸化剤としては、モリブデン酸、タングステン酸、ビスマス酸、硝酸、過塩素酸及びそれらの塩が挙げられ、これらの1種以上を使用してよい。尚モリブデン酸、タングステン酸及びビスマス酸は、縮合ポリ酸又はヘテロポリ酸(例えば珪若しくは硼ポリ酸)であってよい。塩を構成する金属種としては、アルカリ金属(例えばナトリウム、カリウム)等が挙げられる。酸化剤濃度は、10mM～1M、好ましくは20mM～0.5Mである。酸化剤が1Mより多いと、処理効率が下がる。

【0010】本発明に使用するリン酸イオンは、溶液条件下で難溶性の耐食性沈澱皮膜を形成し、デポジション機能を有する。リン酸イオンとしては、オルトリン酸イオン、ピロリン酸イオン、トリポリリン酸イオン、それ以上の縮合リン酸イオン、トリメタリン酸イオン、テトラメタリン酸イオン、それ以上の縮合メタリン酸の解離平衡により生ずるイオン種等の単量体あるいはポリマーである。これらのリン酸イオンも縮合度及びpHにより溶液中に存在するそのイオン形態は種々変化し溶液中では通常、縮合体として存在する。この種のイオンの供給方法は、イオン交換樹脂や無機イオン交換体(例えば、ハイドロタルサイト)等のイオン担持体に吸着させた後、放出させてもよい。また、リン酸イオン源となる化合物(例えばリン酸、リン酸塩等)と上記酸化剤との単純な混合物または高温あるいは低温で焼成して粉末状にしたものを溶液中に溶解しそれぞれのイオン種を放出させてもよい。この種の防錆剤(防錆顔料)は特願昭62-36191号、同62-36192号、同62-36189号および同62-36190号に詳しく記載されてい

る。リン酸イオン濃度は、1 mM~1 M、好ましくは10 mM~0.5 Mである。リン酸イオンが1 Mより多いと、処理効率が下がる。

【0011】本発明に使用するアルカリ土類金属イオンは、耐食性を高めるためのものである。これは、アルミニウム表面でAl-Mg複合酸化物耐食皮膜又は複合リン酸塩耐食皮膜が形成されるためと考えられる。アルカリ土類金属イオンとしては、例えばマグネシウムイオン、ストロンチウムイオン、カルシウムイオン等が挙げられ、これらの1種以上を使用してよい。好ましくは、マグネシウムイオンである。これらのアルカリ土類金属イオンは、例えばアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物又は適当な酸(例えばリン酸等)のアルカリ土類金属塩として処理液に配合してよい。アルカリ土類金属イオン濃度は、1 mM~1 M、好ましくは10 mM~0.5 Mである。アルカリ土類金属イオンが1 Mより多いと、処理効率が下がる。

【0012】処理水には必要に応じて添加剤、例えば水可溶性マグネシウム塩を配合してよい。これにより、マグネシウムイオン濃度を大きく出来、耐酸性、耐アルカリ性が向上する。水可溶性マグネシウム塩としては、蟻酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、サリチル酸等の有機酸のマグネシウム塩、及び硝酸、過塩素酸等の無機酸のマグネシウム塩、等が挙げられる。その他の添加剤として、特にメタリック顔料の場合、より耐食性を向上さす目的で水可溶性リン酸塩を配合してよい。水可溶性リン酸塩としては、第1、第2及び第3リン酸の、アルカリ金属塩(例えばナトリウム塩、カリウム塩等)又はアンモニウム塩等が挙げられる。その他処理水には、バナジン酸、バナジン酸塩、通常用いられる界面活性剤、バインダー樹脂等を配合してもよい。

【0013】本発明の処理液のpHは、5~8であるが、7に近いほど耐食性の高い処理が出来る。pHが5より小さいと耐食性が向上しない。pHが8より大きいとアルミニウムのエッチングが激しく、光輝性が失われ外観を損ねる。尚、アルミニウム顔料として処理する場合は、pHは6.0~7.5が好ましい。

【0014】本発明の処理液の液温は、70~120℃、好ましくは90~110℃である。一般に高温ほど、被膜形成反応が進みやすい。70℃未満だと、処理効果が低下し、120℃を超過すると、処理効率が下がる。

【0015】本発明が適応される金属材料としては、アルミニウム、アルミニウム合金等が挙げられる。アルミニウム合金としては、JIS A3000系、A5000系、A6000系等が挙げられる。金属材料の大きさ・形状等においては全く特定されず、例えば球状、フレーク状、中空状などの他に、無定型であってもよい。本発明のアルミニウム顔料は、その最長部分の長さが0.2 mm以下、特に10~100 μmのフレーク状であることが

好ましい。

【0016】上記金属材料の処理法としては通常の方法でよく、例えば金属材料を処理液に漬ける浸漬法、或は金属材料に処理液を噴霧する噴霧法等であってよい。その後必要に応じて上記処理した金属材料を、例えば10 torr以下の減圧下若しくは不活性雰囲気下、200~450℃で加熱して表面改質を行ってよい。

【0017】

【発明の効果】本発明の処理液で表面処理されたアルミニウム材料及び顔料は、不動態被膜を形成しアルミニウムの持つ本来の性質(例えば光輝性等)を損なうことがない。従って、本発明のアルミニウム材料及び顔料は、例えば空気及び水に接触して長時間保存した場合でも安定であり、腐食による変色が長時間抑制される。従って本発明のアルミニウム顔料を、水性メタリック塗料等に使用すれば、光輝性、安定性の優れた塗料が得られる。

【0018】

【実施例】本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。但し、本発明はこれら実施例に限定されるものと解してはならない。

【0019】処理液の調製

(実施例1-処理液1)三酸化モリブデン10 gと酸化マグネシウム20 gを70℃の温水1 l中に溶解し、この上澄み液にオルトリン酸約2 gを添加しpHを6.0に調整して、処理液1を得た。

【0020】(実施例2-処理液2)無水タングステン酸20 gと酸化マグネシウム20 gを70℃の温水1 l中に溶解し、この上澄み液にオルトリン酸1 g以下を添加しpHを7.0に調整して、処理液2を得た。

【0021】(実施例3-処理液3)硝酸マグネシウム5 gとリン酸水素ナトリウム15 gを50℃の温水1 l中に溶解して、処理液3を得た。

【0022】(実施例4-処理液4)無水タングステン酸10 gと酸化マグネシウム20 gを50℃の温水1 l中に溶解し、この上澄み液に酢酸マグネシウム5 gを溶解し更にオルトリン酸約1 gを添加し、pHを7に調整して、処理液4を得た。

【0023】(実施例5-処理液5)無水タングステン酸1 gと酸化マグネシウム20 gを50℃の温水1 l中に溶解し、この上澄み液に硝酸マグネシウム5 gを溶解し更にオルトリン酸約1 gを添加し、pHを7に調整して、処理液5を得た。

【0024】(実施例6-処理液6)三酸化モリブデン5 gと酸化マグネシウム20 gを70℃の温水1 l中に溶解し、この上澄み液にオルトリン酸4.5 gを添加しpHを5に調整して、処理液6を得た。

【0025】(実施例7-処理液7)硝酸マグネシウム10 gとリン酸水素ナトリウム10 gを30℃の水1 l中に溶解して、この上澄み液にオルトリン酸4.5 gを添加してpHを5に調整して処理液7を得た。

【0026】(実施例8-処理液8)無水タングステン酸20gと酸化マグネシウム20gを70℃の温水1l中に溶解し、この上澄み液に酢酸マグネシウム10gを溶解し更にオルトリン酸約1gを添加し、pHを7に調整して、処理液8を得た。

【0027】(比較例1-比較処理液1)クロメート処理剤(日本ペイント社製、アルサーフ#1000)。

#### 【0028】アルミニウム顔料の製造

(実施例9～13)予めアセトンで脱脂したアルミニウム\*

表-1

		処理液	処理温度	処理時間	耐アルカリ性 <sup>1)</sup>	塗料貯安性 <sup>2)</sup>	光輝性 <sup>3)</sup>
実施例	9	1	80℃	60分	10分	合格	合格
	10	2	80℃	60分	10分	合格	合格
	11	3	100℃	60分	10分	合格	合格
	12	4	100℃	60分	10分	合格	合格
	13	5	80℃	60分	10分	合格	合格

1): pH12の水酸化ナトリウム水溶液30ml中でアルミニウム顔料50mgを腐食させ、発生する水素ガスの発生が最も激しくなる時間を測定。

2): 後述の水性クリアー塗料160gに各アルミニウム顔料4gを分散して水性メタリック塗料とした。この塗料を50℃恒温槽中に10日間入れ、水素ガスの発生を調べた。水素ガス圧が0.4kgf/cm<sup>2</sup>以下であれば、合格とした。

3): 上記水性メタリック塗料を後述の方法でアルミニウム板に塗装した。得られた塗膜の光沢に関して、光沢計で入射角10°でL値を測定した。L値が200以上で合格とした。

#### 【0030】表面処理したアルミニウム材料の製造

※30

\*粉末(東洋アルミニウム社製アルペースト60-600)を、表-1に示す処理条件下に上記の各処理液(実施例1～5)で処理して、各アルミニウム顔料(それぞれ実施例9～13)を得た。得られた各アルミニウム顔料の耐アルカリ性試験、水性メタリック塗料の貯安性及び光輝性試験を行い、これらの試験結果を表-1に示す。

【0029】

【表1】

※(実施例14～16及び比較例2～3)予めアセトンで脱脂したアルミニウム板[日本テストパネル工業社製、JISH 4000 (A1050P)]を、表-2に示す処理条件下に上記の各処理液(実施例6～8及び比較例1)で処理して、各表面処理したアルミニウム材料(それぞれ実施例14～16及び比較例2)を得た。又比較例3は、アルミニウム板に全く耐食処理を施さなかった。得られた各アルミニウム材料の耐食性を調べるために塩水噴霧試験を行い、この試験結果を表-2に示す。

【0031】

【表2】

表-2

		処理液	処理温度	処理時間	塩水噴霧試験 <sup>*)</sup>
実施例	14	6	60℃	3分	◎
	15	7	60℃	3分	○
	16	8	60℃	3分	○
比較例	2	比1	60℃	3分	◎
	3	未知処理			×

\*) 白錆発生状況

◎非常に良好

○良好

△やや良好

×悪い

#### 1): 塩水噴霧試験

JIS Z 2371の塩水噴霧試験を2000時間行ない、白錆の発生状態をASTM D610により判定し、白錆の発生状態を判定した。

#### 【0032】塗料の調製

<ポリエステル樹脂の製造>攪拌器、窒素導入管、温度制御装置、コンデンサー、デカンターを備えた2lコル

ベンに、ビスヒドロキシエチルタウリン134重量部、ネオペンチルグリコール130重量部、アゼライン酸236重量部、無水フタル酸186重量部およびキシレン27重量部を仕込み、昇温した。反応により生成する水をキシレンと共に共沸させ除去した。還流開始より約2時間をかけて温度を190℃にし、カルボン酸相当の酸化が145になるまで攪拌と脱水を継続し、次に140℃ま

で冷却した。次いで140℃の温度を保持し、「カーヂュラE10」（シェル社製のパーサティック酸グリシジルエステル）314重量部を30分で滴下し、その後2時間攪拌を継続し、反応を終了した。得られるポリエステル樹脂は酸価59、ヒドロキシル価90、Mn1054であった。

【0033】＜樹脂粒子の製造＞攪拌器、冷却器、温度制御装置を備えた1lの反応容器に、脱イオン水282重量部、上記方法で得たポリエステル樹脂10重量部およびジメチルエタノールアミン0.75重量部を仕込み、攪拌下温度を80℃に保持しながら溶解し、これにアソビスシアノ吉草酸4.5重量部を脱イオン水45重量部とジメチルエタノールアミン4.3重量部に溶解した液を添加した。次いでメチルメタクリレート70.7重量部、n-ブチルアクリレート94.2重量部、スチレン70.7重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート30重量部およびエチレングリコールジメタクリレート4.5重量部からなる混合溶液を60分間を要して滴下した。滴下後さらにアソビスシアノ吉草酸1.5重量部を脱イオン水15重量部とジメチルエタノールアミン1.4重量部にとかしたものを添加して80℃で60分間攪拌を続けたところ、不揮発分45%、pH7.2、粘度92cps（25℃）、粒子径0.156μmのエマルジョンが得られた。このエマルジョンを噴霧乾燥して水を除きキシレン200重量部に樹脂粒子100重量部を再分散し樹脂粒子のキシレン分散液を調製した。粒子径は0.3μmであった。

【0034】＜水性メタリック塗料用樹脂の製造＞攪拌機、温度調節器、冷却管を備えた1lの反応容器にエチレングリコールモノブチルエーテル76重量部を仕込み、さらにスチレン45重量部、メチルメタクリレート63重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート48重量部、n-ブチルアクリレート117重量部、メタクリル酸27重量部、ラウリルメルカプタン3重量部、アソビスイソブチロニトリル3重量部からなるモノマー溶液61重量部を添加して攪拌下温度を120℃で滴下し

た後、1時間攪拌を継続した。さらにジメチルエタノールアミン28重量部と脱イオン水200重量部を添加して、不揮発分50%、樹脂の数平均分子量6,000のアクリル樹脂ワニスを得た。この樹脂の特数はOH価70、酸価58、Sp値11.3であった。

【0035】＜水性メタリック塗料の調製＞上記樹脂ワニス140重量部に上記の有機溶剤膨潤樹脂粒子分散液30重量部、各アルミニウム顔料（それぞれ実施例7～12及び比較例4～6）10重量部および架橋剤としてサイメル303を30重量部を攪拌混合したものを脱イオン水で希釈し、No.4フォードカップで25～30秒（20℃）になるまで希釈し水性メタリック塗料とした。

【0036】＜水性クリヤー塗料の調製＞上記＜メタリック塗料用樹脂の製造＞と同様にn-ブチルアクリレート65.8重量部、メチルメタクリレート11.8重量部、ヒドロキシエチルメタクリレート16.2重量部、メタクリル酸6.1重量部およびアソビスイソブチロニトリル5重量部を用いて重合体を調製した。この重合体をジメチルエタノールアミンで100%中和後、水で希釈し、不揮発分50%の水溶性樹脂ワニスを得た。得られた水溶性樹脂ワニスをヘキサメトキシメチロールメラミン（三井東圧社製「サイメル303」）を架橋剤として使用し、その樹脂固形分比が70/30となるように配合し、脱イオン水を用いてNo.4フォードカップで30～35秒（20℃）になるまで希釈し水性クリヤー塗料とした。

#### 【0037】塗装実験例

中塗り鋼板に上記水性メタリック塗料、次いで上述の水溶性クリヤー塗料を乾燥塗膜で前者20ミクロン、後者30ミクロンとなるように温度23℃、湿度60%の環境下でエアースプレー塗装した。前者をインターバル1分間でツーステージで塗布し、その後5分間80℃で乾燥しワンステージで後者を塗装し、7分間セッティングした。次いで、塗装板を乾燥機で150℃20分間焼き付けし、試験板を作成した。

フロントページの続き

(72)発明者 奥村 美明

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ベ  
イント株式会社内